[3 公 公 公 (19)日本国特許庁 (JP)

開特許公報(v)

特開2002-338634

(11)特許出國公開每号

(P2002-338634A)

(43) 公開日 平成14年11月27日(2002,11,27)

				DEAT (CB)	+3000	(43) XXIII TREET 11721 H (2006. 11.61)
(51) Int.Cl.	数别配号		P I			デーゼコート"(物体)
C 0 8 F 234/00	•		C08	C 0 8 F 234/00		2H025
210/02				210/02		4 J 1 0 0
214/06				214/06		
214/18				214/18		
216/02				216/02		
		警查關係 未開求	未理决	開求項の数35 01)[(全19月)	頁) 最終頁に数<

(21)出資券与	# [52001 - 326660(P2001 - 326660)	(71) 出題人 390019839	390019839
			三星帽子株式会社
日期(22)	平成13年10月24日(2001.10.24)		大韓民国京畿道水原市八邊区梅韓
		(72)発明者	(72)発明者 金 賢 友
(31)優先権主要番号	2001-023762		大韓民国京機道水原市八達区重通
(32) 優先日	平成13年5月2日(2001.5.2)		1毎地 三星アパート922棟10044
(33) 優先權主發国	毎回 (KR)	(74) 代理人 100072349	100072349
			弁理士 八田 幹雄 (外4名)

(54) 【発明の名称】 台フルオロボリマー及びこれを含む化学増高型レジスト組成物

(67) [要約]

(a) (a-1) パーフルオロー2, 2 【醍題】 ベーフルオロー2,2-ジメチルー1,3--ジメチル-1。 3-ジオキソルから誘導される下記式 と、これを含む化学増幅型レジスト組成物を提供する。 ジオキソルから誘導される緑近し単位を含むポリマー で安される韓返し単位と、 [解決手段]

れる少なくとも一つのコモノマー繰返し単位よりなる略 (8-2) アニールから誘導される撥返し単位及び/ル ボルネンから誘導される繰返し単位よりなる群から選ば 光性ポリマーと、(b)PAGとを含む組成物。

||熊求項1] (a) パーフルオロー2, 2ージメチル - 1, 3ージオキソルから誘導される下配式で扱される |特許請求の範囲| 操返し単位と、

(b) アニールから誘導される下配式で表される繰返し

9

単位とを含むことを特徴とするポリマー。

(式中、RiはーH、一C!またはーFであり、Rz及び Raは各々独立に一日または一Fであり、Raは一日、一 Q2(式中、Qは0~5個のエーテル散業原子を含むパ ーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及 SO1F、-CN、-COFまたは-OCH1であり、こ F. -CFs. -OCFs. -OCFsCFs. -OCFs びO原子の合計は2~10であり、2は-COOR、-CF1CF1, -CH1C (CF1)1OH, 酸により分解 可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、Ci RrはCi~Ciのnーパーフルオロアルキル基)、一0 ~Ciのnーパーフルオロアルキル茲、-ORr(式中、 こで、RはCi~Ciのアルキル)である。)

-0CHs, -CHrC (CFs) 1-0-CH1-0CH1 [静水項2] R4は-CH1C (CF1) 1-0-CH1 CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0 Hı) -OCH! CH! であることを特徴とする請求項 I CH1, ###-CH1C (CF1) 1-0-CH (C

[請求項3] 下記の構造を含むことを特徴とする請求 項1に記載のポリマー。

\$

したアルキルオキン基であり、 k / (k+1) =0.2 (式中、Reは酸により分解可能な基を含むフルオロ化

-OCH1, -CH1C (CF1) 1-O-CH1-OCH1 CH3, -CH1C (CF3) 1-0-CH (CH3) -0 [請求項4] R.は-CH.C (CF1) 1-0-CH. CH3、または-CH1C (CF1) 1-0-CH (C. -2-

2

梅陽2002-338634

3

Hs) -OCH2 CH3 であることを特徴とする翻求項3 に配数のポリマー。 [開水項5] 下記の構造を含むことを特徴とする請求 項1に記載のポリャー。

[4]

(式中、RsはーH、一Clまたはードであり、Rs及び 0. 1∼0. 6एके9, m/ (k+1+m) =0. 1 • Riは各々独立に一日または一下であり、Riは一日、一 Q2(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパ こで、RはC1~C1のアルキル)であり、R1及びR1の うち少なくとも一つは敬により分解可能な基を含むフル m) =0. 1~0. 7℃59, 1/(k+1+m) = **一フルオロ化アルキレン猛であり、ここで、Q中のC及 ぴの原子の合計は2~10であり、2は-COOR、-**SO1F、-CN、-COF無たは-OCH1であり、に F, -CFs, -OCFs, -OCFsCFs, -OCFs CF1CF1, -CH1C (CF1) 10H, 酸により分解 可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基、Ci RrはCi~Ciのn~パーフルオロアルキル基)、一O オロ化したアルキルオキシ茲であり、k/(k+1+ ~Ciのn~パーフルオロアルキル猫、一ORr(式中) 0.6 T. 6 T. 6 S.)

【開水項6】 R.及びR.のうち少なくとも一つは一C H2C. (CF3) 1-0-CH1-OCH3, -CH1C (C 【請求項7】 (a) パープルオロー2, 2ージメチル C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0CH1 CH1 75 F₃) 1-0-СН (СН₃) -ОСН₃, ⊈たは-СН₂ Fa) 1-0-CH1-OCH1CH3, -CH1C (C ることを特徴とする請求項5に配載のポリマー。 8

-1,3-ジオキソルから誘導される下配式で扱される 操返し単位と、

(b) ノルボルネンから誘導される下配式で扱される操 返し単位とを含むことを特徴とするポリマー。 (4Re)

たは-OCHIであり、ここで、RはCi~Ciのアルキ 9, ZIT-COOR, -SOIF, -CN, -COF# CF2CF3, -OCF2CF2CF3, -CH2C (C り、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であ オロアルキル塔)、-0QZ(式中、Qは0~5個のエ サル樹、IORr(式中、RritCr~Czのn-パーフル たアルキルギキツ格、Ci~Ciのn-パーフルギロアル F₃);OH、殻により分解可能な基を含むフルオロ化し **ーアス酸素原子やむなパーレスギロ化アスキフン思ため** (式中、Raは一H、一F、一CFa、一OCFa、一O 6

CH3、または-CH2C (CF3) 2-0-CH (C CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0 **で記載のポッター。** Ha) -OCIVI CHaであることを特徴とする請求項で -OCHs, -CHsC (CFs) s-O-CHs-OCHs 【翻求項8】 RoはーCH2C (CF3) 2-0-CH2

項7に記載のポリャー。 [請求項9] 下記の情遺を含むことを符散とする請求

したアルキルオキシ基であり、k/(k+n)=0.2 (式中、Raは酸により分解可能な甚を含むフルオロ化

CH1、または-CH1C (CF1) 1-0-CH (C Ha) -OCHa CHa であることを特徴とする耕水項9 2CH2, -CH2C (СГ2) 2-0-СН (СН3) -0 1-0CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH1-0CH 【緯泉項10】 Reは-CHeC (CFs) e-O-CH ö

샞頃7に記録のポリレー。 【請求項11】 下記の構造を含むことを特徴とする額

り、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~10であ オロアルキル船)、一〇QZ(式中、Qは0~5個のエ ーテル役隷原子を合むパーフルギロ化アルキレン基であ キル掲、-ORr(式中、RrはCi~Csのn-パーフル たアスキスギキツ塔、Ci~Ciのn-パーフスギロアス F3) 2 OH、 酸により分解可能な基を含むフルオロ化し CF1CF1, -OCF1CF1CF1, -CH1C (C (式中、RioはーH、ーF、一CFa、一OCFa、一O ö

> り、n/ (k+n+o) =0. l~0. 6であり、o/ 続であり、k/(k+n+o)=0.1~0.7であ より分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ ル)であり、Ro及びRioのうち少なくとも一つは酸に たは一〇CHsであり、ここで、RはCi~Ciのアルキ b, Zit-COOR, -SO, F, -CN, -COF\$ (k+n+o) =0.1~0.6である。)

ルー1, 3ージオキソルから誘導される下記式で表され ることを特徴とする請求項11に記載のポリマー。 C (CF1) 1-0-CH (CH1) -OCH1 CH1 TS F3) 1-0-CH (CH3) -0CH3, または-CH2 (CF₃) 1-0-CH₁-OCH₁CH₃, -CH₁C (C $-CH_1C$ (CF₃) $_1-O-CH_1-OCH_3$, $-CH_1C$ 【飢水項13】 (a)パーフルオロー2,2ージメチ 【辯求項12】 R.及びR.のうち少なくとも一つは

20

(b) ビニールから誘導される下記式で表される繰返し

返し単位とを含むことを特徴とするポリケー (c) ノルボルネンから誘導される下記式で表される操

2CF2, -OCF2CF2CF3, -CH2C (CF2) 2C 各々独立に一H、一F、一CFa、一OCFa、一OCF CHIであり、ここで、RはCI~CIのアルキル)であ 兼原子を含むパーフルギロ化アルギャン揺れあり、ここ キル拈) 、-0Q2(式中、Qは0~5個のエーテル酸 ルオキシ塔、C:~CIのnーパーフルオロアルキル塔、 H、殻により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキ Roは各々独立に一日または一Fであり、Ro及びRoは -COOR、-SO1F、-CN、-COF集たは-0 で、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zid −ORr (式中、RrはCr∼Csのn−パーフルオロブル (式中、R·はーH、一CIまたは一Fであり、Rz及ひ

【請求項14】 Ri及びRiのうち少なくとも一つは-

급

安頃13に記念のポリャー。 ることを特徴とする請求項13に記載のポリマー。 C (CF1) 1-0-CH (CH1) -OCH1 CH1 TS F₃) 2-0-CH (CH₃) -0CH₃、または-CH₂ CH2C (CF3) 2-0-CH2-OCH3, -CH2C (CF1) 1-0-CH1-0CH1CH1, -CH1C (C 【請求項15】 下記の情造を含むことを特徴とする訓

+n) =0.1~0.6である。) り、k/ (k+1+n) = 0, 1~0, 7たあり、1/ 解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であ (k+1+n) =0. 1~0. 6 tbb, n/ (k+1 (式中、R1及びR1のうち少なくとも一つは酸により分

式で表される緑返し単位と、 ることを特徴とする請求項15に記載のポリマー。 C (CF3) 1-0-CH (CH3) -OCH2 CH3 TB F₃)₁-0-CH (CH₃) -OCH₃, 集たは-CH₂ CH2C (CF3) 1-0-CH2-OCH3, -CH2C 2-ジメチルー1,3-ジオキソルから誘導される下記 【請求項17】 (a)(a-1)パーフルオロー2. (CF₃) 2-0-CH₁-OCH₂CH₃, -CH₃C (C 【請求項16】 R.及びR.のうち少なくとも一つは一

20

るフジスト組成物。 光伝ポリマーと、(b)PAGとを合むことを特徴とす れる少なくとも一つのコモノァー繰返し単位よりなる感 ボルネンから誘導される繰返し単位よりなる群から遠ば (a-2)ビニールから誘導される繰返し単位及びノル

気のフルメー哲反答。 から誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性ポリマ 一は下記の構造を含むことを特徴とする請求項 1 7 に記 【翻求項18】 一節記コモノター機返し単位はアニール

(式中、Riは一H、一Clまたは一Fであり、Ri及び 50 【化16】

Rsは各々独立に一日または一Fであり、Raは酸により

特別2002-338634

1CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0 1-0CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH1-0CH 分解可能な甚を含むフルオロ化したアルキルオキシ甚で Ha) -OCHaCHaであることを特徴とする請求項1 CH1、または-CH1C (CF1) 1-0-CH (C あり、k/(k+1) =0.2∼0.7である。) 8に営義のフルメト哲長を。 【詩火項19】 R+は一CH2C (CF3) 2-0-CH

から粉導される繰返し単位よりなり、前配感光性ポリマ 【請求項20】 前記コモノケー機返し単位はアニール 一は下記の構造を含むことを物散とする前求項17に記 概のフジメ下語成物。

ロ化アルキレン糖であり、ここで、Q中のC及びO原子 ₹F、−CN、−COFまたは−OCH;であり、ここ の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO =0. 1~0. 7 tb), 1/(k+1+m) =0. 1 ち少なへとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオ 中、Qは0~6個のエーテル酸素原子を含むパーングは Fであり、Re、Ra、Ra及びRrは各々独立に一日また ロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+l+m) で、RはCi~Ciのアルキル)であり、Ri及びRiのう や合むフバオロ化したアバキバオキシ塔、Ci~Ciのn Fa、一CHrC (CFa) rOH、酸により分解可能な基 は一Fであり、Ra及びRaは各々独立に一H、一F、一 ~0. 6でわり、m/ (k+1+m) =0. 1~0. 6 CF3、-OCF3、-OCF2CF3、-OCF2CF2C ~Ciのnーパーフルオロアグキル場)、一OQZ(式 - パーフルオロアルキル基、-O Rr(式中、RrはCi (式中、Ri及びRiは各々独立に一H、一Clまたは一

CH₂C (CF₃) ₂-0-CH₂-OCH₃, -CH₂C ることを特徴とする間求項20に記載のアジスト組成 C (CF1) 1-0-CH (CH1) -OCH1 CH1 Ch F₃) 1-0-CH (CH₃) -OCH₃、または-CH₂ (CF₃) ₂-0-CH₂-OCH₂CH₃, -CH₂C (C 【請求項21】 R.及びR.のうち少なくとも一つはー

ネンから誘導される繰返し単位よりなり、前記感光性# 7.55歳のフジメト哲成を。 リマーは下記の構造を含むことを物徴とする請求項17 【請求項22】 前記コモノマー機返し単位はノルボル

1

Hs) -OCH: CH: であることを特徴とする鯡求項2 2に記載のレジスト組成物。

9

1-0CH3, -CH1C (CF3) 1-0-CH1-0CH

CH3、または-CH1C (CF1) 1-0-CH (C'

したアルキルオキン茲であり、 k / (k+n) = 0.2 [静求項23] Reは-CHtC (CFs) 1-0-CH CH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0

~0.7である。)

(式中、Roは敵により分解可能な基を含むフルオロ化

【請求項24】 前記コモノマー投返し単位はノルボル ネンから誘導される繰返し単位よりなり、前配磁光性ポ リマーは下記の構造を含むことを特徴とする翻求項17 に配板のレジスト組成物

2

F1, -OCF1, -OCF1CF1, -OCF1CF1CF 1、-CH₁C (CF₁) 1OH、敵により分解可能な基を うち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフル 0. 1~0. 6759, o/ (k+n+o) =0. 1~ 含むフルオロ化したアルキルオキシ基、Ci~Ciのn-中、QIt0~5個のエーテル酸素原子を含むパーフルオ ロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びO原子 パーフルオロアルキル甚、-ORr(式中、RrはCi~ で、RはC1~C1のTルキル)であり、R1及びR10の オロ化したアルキルオキシ茲であり、k/(k+n+ o) =0. 1~0. 7℃by, n/(k+n+o) = C1のnーパーフルオロアルキル基)、-0Q2 (式 aF、-CN、-COFまたは-OCHaであり、ここ (式中、Ra及びRioは各々独立に一H、一F、一C の合計は2~10であり、Zは-COOR、-SO 0.6755.)

-CH1C (CF1) 1-0-CH1-OCH1, -CH1C (CF₃) 1-0-CH₁-0CH₂CH₃, -CH₁C (C 【開求項25】 Ro及びRioのうち少なくとも一つは Fa) 1-0-CH (CHs) -0CHs, #At-CHs C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0CH1CH175 ることを特徴とする請求項24に記載のレジスト組成 れる繰返し単位及びノルボルネンから誘導される繰返し 20

単位よりなり、前配磁光性ポリマーは下配の構造を含む

各々独立に-H, -F, -CF3, -OCF3, -OCF (式中、Riは一H、一CIまたはーFであり、Ri及び ICF3, -OCF1CF1CF3, -CH1C (CF3) 10 キル基)、-042(式中、9は0~5個のエーテル酸 り、Ra及びRaのうち少なくとも一つは酸により分解可 Roは各々独立に一日または一下であり、Ro及びRoは H、酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキ −ORf (式中、RrはCı~Cıのn-パーフルオロアル 舞原子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここ で、Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、2は k/(k+1+n)=0.1~0.7cby,1/(k -COOR, -SOrF, -CN, -COFまたは-0 CHITTO, ILT, RITCI-CIOTNAN) TO 館な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、 ルオキシ茲、C1~C4のn-パーフルオロアルキル基。 +1+n) =0. 1~0. 6789, n/(k+1+

(CF1) 1-0-CH1-0CH1CH1, -CH1C (C [請求項27] R.及びR.のうち少なくとも一つは-C (CF1) 1-0-CH (CH1) -OCH1 CH1 75 F₃) 1-0-CH (CH₃) -0CH₃, ±2th-CH₂ CH1C (CF1) 1-0-CH1-OCH1, -CH1C ることを特徴とする請求項26に記載のレジスト組成

 $n) = 0, 1 \sim 0, 6755.$

[請求項28] 前記感光性ポリマーの重量平均分子量 は3,000~50,000であることを特徴とする請 **状項17に記載のレジスト組成物** 【請求項29】 前記PAGは前記感光性ポリマーの質 盘を基準に0.5~20質量%の量として含まれること を修復とする請求項17に記載のレジスト組成物。

【静求項30】 前配PAGはトリアリールスルホニウ その混合物よりなることを特徴とする請求項17に記載 ム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホネートまたは

のフジスト超点物。

【請求項31】 前記PAGはトリフェニルスルホニウ ムトリンレート、トリフェニルスルホニウムアンチモネ **ート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニ** ルヨードニウムアンチモネート、メトキシジフェニルヨ ードニウムトリフレート、ジーェーブチルジフェニルヨ ードニウムトリフレート、2, 6ージニトロペンジルス ルホネート、ピロガロールトリス(アルキルスルホネー ト)、Nーヒドロキシスクシンイミドトリフレート、ノ

ムパーフルオロオクタンスルホネート、ジー1ーブチル レボルネンージカルボックスイミドートリフレート、ト ドニウムノナフレート、メトキシジフェニルヨードニウ **ムノナフレート、ジー・ローブチルジフェニルヨードニウ** ムノナフレート、Nーヒドロキシスクシンイミドノナフ レート、ノルボルキンージカルボックスイミドーノナン レート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタ ノスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ オクタンスルホネート、メトキシジフェニルヨードニウ ジフェニルヨードニウムトリフレート、N-ヒドロキシ スクシンイミドパーフルオロオクタンスルホネート、ノ ルボルネンージカルボックスイミ ドパーフルオロオクタ ンスルホネート、またはこれらの混合物よりなることを **ノフェニルスルホニウムノナフレート、ジフェニルヨー** 特徴とする請求項17に記憶のレジスト組成物。

【顔水項32】 有機塩基をさらに含むことを特徴とす 【請求項33】 前記有機塩基は前配PAGのモル数を 5請求項17に記載のレジスト組成物。

基準に10~50mo1%の煮として含まれることを特 【翻求項34】 前配有機塩基は3次アミンよりなる化 合物を単独でまたは2種以上混合してなることを特徴と 散とする請求項32に記載のレジスト組成物。 する請求項32に記載のレジスト組成物。 【請求項35】 前配有機塩基はトリエチルアミン、ト シルアミン、トリエタノールアミン、N,Nージメチル ロリジノン、Nーヘキシルピロリジノン、Nーアリルカ プロラクタム、Nーエチルカプロラクタム、Nーブチル カプロラクタム、Nープロピルカプロラクタム、Nープ Nーセクブチルパレロラクタム、またはその混合物であ リインブチルアミン、トリオクチルアミン、トリインデ ン、N-シクロペンチケどロリジノン、N-ペンチケビ チルバレロラクタム、N-イソブチルバレロラクタム、 -1-ナフチルアミン、N-シクロヘキシルピロリド ることを特徴とする請求項32に配載のレジスト組成

[発明の詳細な説明]

[000]

組成物に係り、特に、含フルオロポリマー及びこれを含 の電子工業材料として使用できるポリマー及びレジスト [発明の風する技術分野] 本発明はフォトレジストなど ひ化学増幅型レジスト組成物に関する。 [0002]

ン形成が要求される。さらに、半導体森子の容量が4ギ 0. 1 m以下であるパターンサイズが要求され、これ により、既存のKrFエキシャレーザ (248nm) ま 技術では限界がある。この理由から、新しいエネルギー たはArFエキシマレーザ(193nm)を用いる**臨光** 半導体祭子の集積度が高くなるにつれて、敬却なパター [従来の技術] 半導体製造工程が複雑になり、しかも、 ガビット被以上である株子においてデザインゲールが

特別2002-338634

9

既光版であるF1エキシァレーザ (157nm) を用い たリソグラフィ技術が登場した。

マーの透過度及びドライエッチングに対する耐性がその 工程に使用するためにこれまで削強された従来のレジス ト組成物は、既存のKrF用またはArF用レジスト組 成物に比べて多くの問題点を抱えている。 中でも、ポリ 【0003】 Fiエキシマレーザを用いるリングラフィ 代数的な問題点として挙げられる。

して用いてきた。しかし、このように違いレジスト躓を [0004] すなわち、これまでは、真空紫外線 (VU Vivacuum ultra violet; 157 nm) 光顔を用いるリングラフィ工程において既存のK r F用またはArF用レジスト組成物を用いてきた。ま た、これらのK r F 用またはA r F 用レジスト超成物は **透過度が低いため、レジスト膜を約1,000人に薄く** 形成する場合、レジスト材料の強布時に多くの欠陥が生 じるだけではなく、ドライエッチング工程に対する十分 な耐性が確保できない。

【0005】VUV光顔を用いるリングラフィ工程に使 用するための他のレジスト組成物として、化学式1また は化学式2のフルオロ (F) 置換された共<u>団合体を含む</u> レジスト組成物が協案されている。 2

[0000] (K19)

[0007]

るために無水ケワイン数を導入したが、これにより強過 度が題い。そして、化学式2の共団合体は化学式1の共 部膜質に対する接着性が悪い。さらに、化学式2の共重 合体を得るためにはテトラフルオロエチレンを使用しな 用として存在するため重合し輝く、しかも、爆発性があ [0008] 化学式1の共瓜合体は下部腹質に対する接 着性を向上させ、しかも、ラジカル瓜合をより容易にす 国合体に比べて強過度は良いが、砕水性が強いため、下 ければならない。しかし、テトラフルオロエチレンは気 るため、取扱いに危険を伴うという問題がある。 \$

ト組成物の原料として与えられたときに高い透過度、ド 【発明が解決しようとする盟盟】本発明の目的は、15 7 n m 光顔を用いるリングラフィエ程において、レジス ライエッチングに対する強い耐性、及び下部膜質に対す [6000]

20

る優れた接着性を与え得る構造を有するポリマーを提供

性を与え得るレジスト組成物を提供することである。 いるリングラフィエ祖において、優れたリングラフィ特 【0010】本発明の他の目的は、157nm光額を用

ルオロー2,2ージメチルー1,3ージオキンルから朝 に、本発明の第1個様によるボリャーは、(a)パーフ 導される下記式で表される繰返し単位と、 [0012] 【裸題を解決するための手段】前記目的を達成するため

0

される疑惑し単位とを含む。 【0013】(b) ビニールから誘導される下記式で表

[0014]

子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、 あり、R:及びR:は各々独立に一Hまたは一Fであり、 によるポリケーは、(a) パーフルオロー2, 2ージメ さらに、前記目的を達成するために、本苑明の第2億億 であり、ここで、RはCi~Ciのアルキル)である。) OOR, -SOIF, -CN, -COF#th-OCH Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、2は-C 基)、-OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原 Rr (式中、RrはCr~Csのn-パーフルオロアルキル キシ県、Ci~Ciのnーパーフバギロアバギル場、IO 酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオ 1, -OCF1CF1CF1, -CH1C (CF1) 1OH, Raid-H. -F. -CFa. -OCFa. -OCFaCF れる緑返し単位と、 チルー1,3ージオキソルから誘導される下記式で表さ [0015] (式中、Riは一H、一Clまたは一Fで â

[0016]

で表される構返し単位とを含むことを特徴とするポリマ 【0017】(b) ノルボルネンから誘導される下記式

特別2002-338634

3

【化24】 [0018]

2C (CF3) 2OH、敵により分解可能な基を含むフル のアルキル)である。) COFまたは一OCHiであり、ここで、RはCi~Ci 10737, ZI=COOR, -SOF, -CN, -ン基であり、ここで、Q中のC及び〇原子の合計は2~ 5個のエーテル股素原子を含むパーフルギロ化アルギリ パーフルオロアルキル萵)、一〇QZ (式中、Qは0~ CF1, -OCF2CF1, -OCF2CF1CF3, -CH オロアルキル塔、-ORr(式中、RrはCr~Csのn-オロ化したアルキルオキシ甚、C1~Caのnーパーフル [0019] (式中、R+は一H. -F. -CF1, -O

によるポリケーは、 (a) パーフルオロー2, 2ージメ さらに、前記目的を達成するために、本発明の第3億倍 れる繰返し単位と、 チルー1,3ージオキソルから誘導される下記式で表さ

20

[0020]

ö される繰返し単位と、 【0021】(b)ビニールから誘導される下記式で数

[0022] 【化26】

で表される繰返し単位とを含む。 【0023】 (c) ノルボルネンから誘導される下記式

[0024]

(化27]

50 C (CFa) *OH、酸により分解可能な基を含むフルオ Fa, -OCF2CFa, -OCF2CF2CFa, -CH2 Ra及びRaは各本独立に一H、一F、一CFa、一OC あり、Ra及びRaは各々独立に一Hまたは一子であり、 【0025】 (式中、Riは一H、一Clまたは一Fで

メチルー1,3ージオキンルから誘導される下記式で表 **組成物は、(a)(a - 1)パーフルオロー2,2ージ**

[0026]

の構造を含み得る。

[0034]

oacid generator) とを含む。 位よりなる感光性ポリマーと、 (b) PAG (phot る群から選ばれる少なくとも一つのコモノァー繰返し単 単位及びノルボルネンから誘導される繰返し単位よりな 【0027】(m-2)どニールから誘導される繰返し

2, 2ージメチルー1, 3ージオキソルから誘導される 明の第1億様によるポリケーは、 (a) パーフルオロー 下記式で表される솄返し単位と、 [0028] 【発明の実施の形態】前記目的を達成するために、本発

[0036]

[0029]

される税返し単位とを含む。 [0031] 【0030】(b)ビニールから誘導される下記式で表

キシ基、C1~Ceのnーパーフルオロアルキル基、一O 酸により分解可能な甚を含むフルオロ化したアルキルオ 3, -OCF1CF1CF3, -CH1C (CF3) 10H. Rild-H, -F, -CF1, -OCF1, -OCF1CF あり、Ra及びRaは各々独立に一Hまたは一Fであり [0032] (式中、Riは一H、一Clまたは一Fで

特間2002-338634

Rr (式中、RrはCi~Ciのnーパーフルオロアルキル

OFまたは一OCHiであり、ここで、RはCi~Ciの アバヤグ) ためる。) 0789, ZIt-COOR, -SOF, -CN, -C 基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~1 個のエーテル酸素原子を含むパーフルギロ化アパギョン ーフルオロアルキル搗)、-OQZ (式中、Qは0~5 ロアルキル基、-ORr(式中、RrはCr~Csのn-八 ロ化したアルキルオキシ뵯、Ci~Ciのnーパーフルオ

される繰返し単位と、 **前記他の目的を達成するために、本苑明によるレジスト**

H1、または-CH1C (CF1) 1-0-CH (CH1)

-OCH1CH1である。

【0033】本発明の第1額様によるポリマーは、下版

H₃, -CH₂C (CF₃) ₂-0-CH (CH₃) -OC OCH1, -CH2C (CF1) 2-0-CH2-OCH2C であり、ここで、RはC·~C·のアルキル)である。) Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは-C **上や合むパーングギロ化アグギャン描れあり、ここれ、** 勘)、-OQZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原

競集しくは、Relt-CHrC (CFs) z-O-CHr-OOR、-SO:F、-CN、-COFまたは-OCH

(化31)

20 むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+ 造を含み得る。 さらに、本発明の第1億様によるポリマーは、下記の構 1) = 0. 2~0. 7である。) 【0035】(式中、Raは酸により分解可能な基を含

ö

50 0. 1~0. 6℃ある。) Rr (式中、RrはCr~Csのnーパーフルオロアルキル OOR、-SOIF、-CN、-COFまたは-OCHI 勘)、−0QZ(式中、Qは0~5個のエーテル段素原 a, -OCF2CF2CF3, -CH2C (CF3) 2OH, «及びR»のうち少なくとも一つは般により分解可能な基 Q中のC及びO原子の合計は2~10であり、Zは一C 子を合むパーングオロ化アグキワン揺ためり、ここだ、 酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオ Raft-H, -F, -CFa, -OCFa, -OCFaCF あり、Ro及びRiは各々独立に一日または一Fであり、 を合むフバオロ化したアバギバオギシ基であり、ト/ であり、ここで、RはCi~Ciのアルキル)であり、R キシ碁、C:〜Ciのnーパープルオロアルキル島、一O +m) = 0. 1∼0. 6୯ϑ૭. m/ (k+1+m) = (k+1+m) =0. 1~0. 7℃59, 1/(k+1 【0037】(式中、Raは一H、一Clまたは一Fで

-7-

* [0041] および [0042] a) 1-0-CH1-0CH1CH1, -CH1C (CF1) 1 C (CF1) 1-0-CH1-OCH1, -CH1C (CF

[(234]

3

【0039】ここで、原料である「ビニール」には、化

学式3及び4で殺されるモノマー、

[0040]

((233)

0~50,000の範囲であることが好ましい。

[0038] このポリマーの重量平均分子量は、300

-0-CH (CH1) -0CH1、または-CH1C (C Fa) 1-0-CH (CHs) -0CH2CH3785.

[0044] さらに、前記目的を達成するために、本発 月の第2態壌によるポリマーは、(a)パーフルオロー 2, 2ージメチルー1, 3ージオキソルから誘導される [0043] などを挙げることができる。 下記式で扱される繰返し単位と

[0045]

[(3 2)

[0047]

[4836]

S

【0048】 (b) ノルボルネンかの誘導される下記式

で扱される繰返し単位とを含むことを特徴とするポリマ

怜聞2002-338634

9

(ーフルオロアルキル基)、-002 (式中、Qは0~ [0048] (式中, Reは-H, -F, -CFs, -O CFs, -OCF2CFs, -OCF2CF2CFs, -CH tロ化したアルキルオキシ基、C1~C1のn~パーフル tロアルキル基、−ORr(式中、RrはCı~Ciのn− 5 個のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレ ン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~ (C (CF1)10H、酸により分解可能な基を含むフル 10789, ZIT-COOR, -SO.F. -CN. -COFまたは−0CH1であり、ここで、RはC1~C1 のアルキル)である。)

OCH1, -CH1C (CF1) 1-0-CH1-OCH1C H3, -CH1C (CF3) 1-0-CH (CH3) -OC 留ましくは、RoはーCHOC(CFa)nーOーCHnー Н1, ±たは-СН1С (СF1) 1-0-СН (СН1) -OCHICHITAS.

【0049】本発明の第204年にるポリマーは下記の #遺を含み得る。 [0000]

さらに、本発明の第2趙様によるポリマーは下配の構造 ひフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+ [0051] (式中、Roは酸により分解可能な基を含 $n) = 0.2 \sim 0.7$ choose)[0052]

OCF1, -OCF1CF1, -OCF1CF1CF1, -C [0053] (式中, Rioは一H, 一F, 一CFs, 一 H₂C(CF₃)2OH、酸により分解可能な基を含むフ

ルオロ化したアルキルオキツ茲、CI~Ceのn-パーフ ルオロアルキル基、一ORr (式中、RrはCı~Csのn -パーフルオロアルキル基)、-002 (式中、9は0 ~5個のエーテル散解原子を含むパーフルオロ化アルキ レン基であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2 -COFまたは-OCHiであり、ここで、RはCi~C tのアルキルであり、Rt及びRtoのうち少なくとも一つ は敵により分解可値な基を含むフルオロ化したアルキル オキシ語であり、k/ (k+n+o) =0.1~0.7 であり、n/ (k+n+0) =0. 1~0. 6であり、 ~10739, ZH-COOR, -SO2F, -CN, o/ (k+n+o) =0. 1~0. 6℃ある。) 2

[0054] このポリマーの田豊平均分子畳は、300 F₃) 2-0-CH (CH₃) -0CH₃、または-CH₂ C (CF1) 1-0-CH (CH1) -0CH1CH178

HIC (CF1) 1-0-CH1-0CH1, -CH1C (C

F1) 1-0-CH1-0CH2CH1, -CH1C (C

留ましくは、Ro及びRioのうち少なくとも一つは一C

[0055] ここで、原草である「ノルボルネン」に 20 0~50,000の範囲であることが好ましい。 は、化学式5及び6で殺されるモノマー

3

9

[0057] &U [0058] [{£40]

【0059】などを挙げることができる。 【0060】さらに、前記目的を選成するために、本苑 明の第3態様によるボリマーは、(a)パーフルオロー 2、2ージメチルー1、3ージオキソルから誘導される 下記式で表される機返し単位と、

[0061] [化41]

【0062】(b)ビニールから閉導される下記式で表される探返し単位と、

の禁道を含み得る。

[0068]

【0067】本発明の第3態袋によるポリマーは、下記

[0063] [(1242]

ä

【0064】(c)ノルボルネンから誘導される下記式で表される検盗し単位とを含む。

[0065] [(243]

ð

ーフルオロブルキル語)、- 0QZ (式中、Qは0~5 個のエーテル敬素原子を含むパーフルオロ化ブルキレン 基であり、ここで、Q中のC及びの原子の含計は2~1 0であり、ここで、Q中のC及びの原子の合計は2~1 0であり、乙は一CCHaであり、ここで、RはCi~Ciの アルキル)である。) 20-CHi、Ri及びRiのうち少なくとも一つは-CHi C (CF) 1-0-CHi (CHi) - 0-CHi (CHi)

8

 $(R_{\bullet}^{H_{\bullet}} A_{\bullet}^{H_{\bullet}}) = (R_{\bullet}^{H_{\bullet}} - C_{\bullet}^{H_{\bullet}}) + (C_{\bullet}^{H_{\bullet}} - C_{\bullet}^{H_{\bullet}}) + (C_{\bullet}$

[0069] (式中、R:及びR:のうち少なくとも一つは酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k/(k+1+n)=0.1~0.7であり、1/(k+1+n)=0.1~0.6であり、n/(k+1+n)=0.1~0.6である。)
このポリマーの重要平均分子量は、3000~50,00のの範囲であることが好ましい。

ルボルネン」とは上記したものをいう。
【0071】前記値の目的を達成するために、本発明に よるレジスト組成物は、(a) (a-1) パーフルオロ -2、2-ジメチルー1、3-ジオキンルから誘導され る下記式で養される構成し単位と、

[0072] [化45]

【0073】(a-2)ビニールから誘導される線返し単位及びノルボルネンから誘導される線返し単位よりなる群から選ばれる少なくとも一つのコモノマー線返し単位よりなる感光性ポリマーと、(b)PAG(photoscid generator)とを含む。
[0074]本努明によるレジスト組成物において、的配コモノマー線返し単位がビニールから誘導される線返し単位よりなり得る。このとき、前配感光性ポリマーは下記の構造を含む。

[0075]

【0076】(式中、R:は一H、一C1または一Fであり、R:及びR:は各々独立に一Hまたは一Fであり、R:は酸により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ基であり、k / (k+1) = 0.2~0.7である。)

26 Te 5.

[0081]

本発明によるレジスト組成物において、前記コモノマー 緑道し単位はピニールから誘導される緑道し単位よりなる場合、前記感光性ポリマーは下記の構造を含むことも 30できる。

[0077] [化47]

C 1または一下であり、Rs、Rs、Rs及びRsは各々独立に一Hまたは一下であり、Rs及びRsは各々独立に一H、一下、一CFs、一OCFs、一OCFsCFs、一OCFsCFs、一OCFsCFs、一OCFsCFs、一OCFsCFs、一OHsCとり。分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキン基、Ci〜Csのnーパーフルオロアルキル基、一ORs(式中、RsはCi〜Csのnーパーフルオロアルキル形、一ORs(式中、RsはCi〜Csのnーパーフルオロアルキル形の子を含むパーフルオロ化アルキレン基であり、ここで、Q中のC及びの原子の合計は2~10であり、Zは一COO

SOC及びの原子の合計は2~10であり、Zは一COO

SO

(12)

特別2002-338634

R、 $-SO_1F$ 、-CN、 $-COFまたは<math>-OCH_3$ であり、ここで、Rは $C_1\sim C_1$ のブルキル)であり、R $_1$ 及 UR_1 のうち少なくとも-つは欧により分解可能な基を含むブルオロ化したブルキルオキン基であり、k / (k + 1 + m) = 0.1 \sim 0.6 であり、m / (k + 1 + m) = 0.1 \sim 0.6 であり、m / (k + 1 + m) = 0.1 \sim 0.6 である。)

本苑明によるレジスト組成物において、前記コモノケー線返し単位はノルボルネンから誘導される線返し単位は りなり得る。このとき、前記感光性ポリケーは下記の構造を含む。

[{K48]

[0079]

20

ーフルオロ化アルキレン抵わあり、ここで、Q中のC及 ルオロ化したアルギルメギン基であり、k/(k+n+ のうち少なくとも一つは後により分解可能な基を含むフ QZ(式中、Qは0~5個のエーテル酸素原子を含むパ 0. 6である。) 0. 1~0. 6℃あり、o/(k+n+o) =0. 1~ o) = 0. 1~0. 7℃かり、n/ (k+n+o) = こて、RはC1~C1のTルキル) であり、R1及びR10 SOIF、-CN、-COFまたは-OCHIであり、こ UNO原子の合計は2~10であり、Zは一COOR、一 RrはCr~Ciのnーパーフルオロアルキル樹)、一0 可能な基を含むフルオロ化したアルキルオキシ甚、Ci tCFtCFt、-CHtC (CFt) tOH、後により分解 -F, -CF3, -OCF3, -OCF2CF3, -OCF 〜Caのnーパーフルオロアルキル巂、一ORr(式中、 [0082] (式中、Ro及びRioは各々独立に一H、

【0078】 (式中、Ri及びRait各を独立に一H、一

本語明によるアジスト組成物において、 仲間コモノターがアニールから誘導される構造し単位及びノルボルネン

から誘導される繰返し単位よりなり得る。このとき、前 妃殷光性ポリマーは下記の構造を含む。 [0083]

ロアルキル茲、-ORr (式中、RrはCı~Csのn-パ 監であり、ここで、Q中のC及びO原子の合計は2~1 キシ基であり、k/(k+l+n)=0.1~0.7で アルキル)であり、Ri及びRiのうち少なくとも一つは by, 1/ (k+1+n) =0. 1~0. 6℃by, n C(CF1)10H、酸により分解可能な基を含むフルオ **−フルオロアルキル基)、−0Q2(式中、Qは0~5** 国のエーテル酸素原子を含むパーフルオロ化アルキレン OFまたは一〇CHsであり、ここで、RはC1~C1の 餃により分解可能な基を含むフルオロ化したアルキルオ R4及びReは各々独立に一H、一F、一CF3、一OC ロ化したアルキルオキツ苺、CI~Ciのnーパーフルオ 【0084】 (式中, Riは一H、一C!またはーFで あり、Ra及びRaは各々独立に一Hまたは一Fであり、 Fa, -OCF2CF3, -OCF2CF3CF3, -CH2 0789, ZH-COOR, -SOFF, -CN, -C $/ (k+1+n) = 0.1 \sim 0.6755.$

マーの狙量平均分子量は3,000~50,000であ 本発明によるレジスト組成物において、前配磁光性ポリ

【0085】前記PAGは前記感光性ポリマーの質量を

[0086] 望ましくは、前記PAGはトリアリールス **ルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホネー** 岳雄に0. 5~20質量%の量として含まれる。

【0087】 物に留ましくは、前配PAGはトリフェニ ルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウ ムアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレー トまたはその混合物よりなる。

ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジー・ーブチル ト、ジフェニルヨードニウムアンチモネート、メトキシ フレート、トリフェニルスルホニウムノナフレート、ジ ルヨードニウムノナフレート、ジーェーブチルジフェニ ジフェニルヨードニウムトリフレート、2, 6ージニト **ツスルホネート)、Νーヒドロキシスクシンイミドトリ ファート、ノルボルキソージカルボックスイミドートリ** ルヨードニウムノナフレート、Nーヒドロキシスクシン ロベンジルスルホネート、ピロガロールトリス (アルキ フェニルヨードニウムノナフレート、メトキシジフェニ イミドノナフレート、ノルボルネソージカルボックスイ

- t - ブチルジフェニルヨードニウムトリフレート、N ルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム パーフルオロオクタンスルホネート、メトキシジフェニ ルヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネート、ジ **-ヒドロキシスクシンイミドパーフルオロオクタンスル ドネート、ノルボルネソージカルボックスイミドペーン** ルオロオクタンスルホネート、またはこれらの混合物よ 【0088】本発明によるレジスト組成物は有機塩基を

さらに含み得る。

【0089】前配有機塩基は前配PAGのモル数を基準 【0090】望ましくは、前配有機塩基は3次アミンよ 【0091】特に鼠ましくは、前記有機塩基はトリエチ りなる化合物を単独でまたは2種以上進合してなる。 に10~50mo1%の量として含まれる。

N, Nージメチルー1ーナフチルアミン、Nーシクロへ ルアミン、トリイソプチルアミン、トリオクチルアミ ン、トリインデシルアミン、トリエタノールアミン、

キシルピロリドン、Nーシクロペンチルピロリジノン、

ン、N-アリルカプロラクタム、N-エチルカプロラク タム、Nーブチルカブロラクタム、Nープロビルカブロ ラクタム、Nープチルバレロラクタム、Nーイソプチル Nームンチケアロリジンン、Nーくキッケアロリジン 20

パレロラクタム、Nーセクブチルパレロラクタム、また 【0092】本発明によるポリマーは157nm光顔に はその混合物である。

対して優れた強過度を提供でき、ドライエッチングに対 する耐性に優れ、しかも、下部膜質に対して優れた接着 力を提供できる。このように優れた特性を提供できる感 光性ポリマーよりなる本発明によるレジスト組成物は1 57 n m 光顔を用いるリソグラフィ工程において、髙解 像度の優れたリソグラフィ特性を提供できる。

(実施例) (実施例1) [0093]

(コポリマーの合成)

0094 (K51)

キソル51g (0. 2mol) と、冷1, 1, 2ートリ 4, 4' ーピス (1ープチルンクロヘキシル) ペロキシ ジカルボネート0.28を入れて溶解させた。前配チュ [0095] 330mLの冷スチールシェーカーチュー ブ内にパーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオ **一ブを完全に密閉させ、ドライアイスーアセトンパスを** クロロー1, 2, 2-トリフルボロエタン330gと、

3

ミドーノナフンレート、トリフェニルスルホニウムパーフ

用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排気及 び蛮素フラッシングを各々 3 回繰り返した後、化学式 3 のモノマー43.78 (0.2mol)を前配チューブ 内に入れた。

[9600]

3

[0097] 次に、前記チューブを水平方向に扱りつつ 50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに 常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白 い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に 保たれる英空オーブン内で完全に乾燥させて所留の生成 かを得た (収率:57%)。

[0098] このとき、得られた生成物の直量平均分子 ■ (Mw) は5,300であり、多分散度 (Mw/M

[0099] (玻璃風2) n) は2. 1であった。

(コポリマーの合成) [0100]

[化53]

合し、ここに4, 4' -ピス (1-ブチルシクロヘキシ /内にパーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージオ ロロー1, 2, 2ートリフルオロエタン80gと、化学 式4のモノマー19.9g (0.3mol) を入れて随 [0101] 240mLの吊スチールシェーカーチュー キンル73g (0. 3mol) と、1, 1, 2-トリク 17) ペロキシジカルボネート5gをさらに入れた。

[0102] (化54)

$$CH_{a} = CH$$

$$CH_{a}$$

$$CH_{a}$$

$$CH_{a}$$

$$CH_{a}$$

$$CH_{a}$$

$$CH_{a}$$

$$CH_{a}$$

$$CH_{a}$$

$$CH_{a}$$

参照2002-338634

3

【0103】 柳紀チューブを完全に密閉させ、排気及び **選案パージを各々3回枠り返した後、40℃の旭度下で** 1.2時間反応させて所留の共血合体を得た(収率:53 %) このとき、得られた生成物の血量平均分子量 (M w) は7, 000であり、多分散度 (Mw/Mn) は

[0104] (東臨例3) 2. 2であった。

(コポリマーの合成) [0105]

[488]

ブ内にパーフルオロー2,2ージメチルー1,3ージ書 ロロー1, 2, 2ートリフルオロエタン80gと、化欅 式5のモノマー82.3g (0.3mol) を入れて協 合し、ここに4,4′ーピス(tーブチルシクロへキシ キソル73g (0. 3mol) と、1, 1, 2ートリク 【0106】240mLの冷スケールシェーカーチュ ル)ペロキシジカルポネート58をさらに入れた。

[0107]

3

[0108] 前配チューブを完全に密閉させ、排気及び 路繋パージを各々3回繰り返した後、40°Cの過度下で 1.2時間反応させて所望の共重合体を得た(収率:5.1 6

[0109] このとき、得られた生成物の田量平均分子 ■ (Mw) は4, 700であり、多分散度 (Mw/M n) は2. 3であった。

(コポリマーの合成)

[0110] (知語24)

[0111]

20

(35

[0113]

1 2時間反応させて所留の共盛合体を得た(収率: 49 蛮素パージを各々3回級り返した後、40℃の温度下で 【0114】前記チューブを完全に密閉させ、排気及び ĕ

n) は2. 1であった。 【0115】このとき、得られた生成物の風景平均分子 k (Mw) は5、900であり、多分散度 (Mw/M

[0117]

CH2CH2 CF3

合し、ここに4,4′ーピス(1ープチルシクロヘキシ 式6のモノマー82.3g(0.3mol)を入れて復 ロロー1、2、2ートリフルオロエタン80gと、化学 キンル73g (0. 3mol) と、1, 1, 2ートリク **ラ) ベロキンジカアボネート5gをさらに入れた。** プ内にパーフルオロー2,2-ジメチルー1,3-ジオ 【0112】240mLの冷スチールシェーカーチュー

(ターポリャーの合成) 【0116】 (実施例5)

6 式3のモノマー43.7g (0.21mol)と、ノル 物を得た (収率:65%)。 保たれる真空オープン内で完全に乾燥させて所留の生成 い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に 常温まで冷却させ、蒸留により熔媒を完全に除去して白 50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに ボルネン誘導体である化学式6のモノマー69.88 気及び蛮素フラッシングを各々 3回繰り返した後、化学 スを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排 チューブを完全に密閉させ、ドライアイスーアセトンパ キシジカルポネート 0.2gを入れて溶解させた。前記 リクロロー1、2、2ートリフルオロエタン330g キンル51g (0. 21mol) と、冷1, 1, 2ート **プ内にパーフルオロー2,2-ジメチルー1,3-ジオ** と、4,4′ーピス(1ープチパシクロヘキシグ)へ口 【0119】次に、前記チューブを水平方向に扱りつら 【0118】330mLの冷スチールシェーカーチュー (0.21mol)を前記チューブ内に入れた。

貴 (Mw) は9,000であり、多分散度 (Mw/M n) は2. 4 ためった。 【0120】このとき、得られた生成物の重量平均分分

ö

【0121】(実施例6)

[0122] (ターポリャーの合成)

[化60]

い国体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に 気及び選集フラッシングを各々3回繰り返した後、化学 スを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。 存 チュープを完全に密閉させ、ドライアイスーアセトンパ キシジカルボネートの、2gを入れて溶解させた。前記 キンル51g (0. 21mol) と、冷1, 1, 2ート 常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白 50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに ボルネン誘導体である化学式5のモノマー57.6g 式4のモノマー55、9g (0・21mol) と、ノル と、4、4゜ーピス(tープチルシクロヘキシル) ペロ リクロロー1, 2, 2ートリフルオロエタン330g ブ内にパーフルオロー2,2-ジメチルー1,3-ジオ 【0123】330mLの冷スチールシェーカーチュー 【0124】次に、前記チューブを水平方向に振りつつ (0.21mol)を前記チュープ内に入れた。

> 物を得た (収率:60%)。 保たれる真空オープン内で完全に乾燥させて所留の生成

> > Ē

特別2002-338634

n) は2. 6であった 異 (Mw) は5, 700であり、多分散度 (Mw/M 【0125】このとき、得られた生成物の質量平均分子

【0126】 (実施例7) (ターポリマーの合成)

【化61】 [0127]

ューブ内に入れた。 式4のモノマー55.9g (0.21mol)を前記タ 式3のモノマー43.7g (0.21mol) と、化学 気及び窒素フラッシングを各々 3 回繰り返した後、化学 スを用いて一50~一80℃の温度まで冷却させた。掛 チュープを完全に依照させ、ドライアイスーアセトンパ キシジカルボネート0.2gを入れて符解させた。前記 リクロロー1、2、2ートリフルオロエタン330g キンル51g (0. 21mol) と、冷1, 1, 2ート と、4、4′ーピス(tープチルシクロヘキシル)へロ ブ内にパーフルオロー2.2ージメチルー1.3ージオ 【0128】330mLの冷スチールシェーカーチュー

物を得た (収率:68%)。 保たれる真空オープン内で完全に乾燥させて所望の生成 い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130°Cに 常温まで冷却させ、蒸留により溶媒を完全に除去して白 50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに 【0129】次に、前記チューブを水平方向に扱りつつ

n) は2. 1であった。 ■ (Mw) は6, 500であり、多分散皮 (Mw/M 【0130】このとき、得られた生成物の重量平均分子

(ターポリャーの合成) 【0131】(実施例8)

[0132]

リクロロー1, 2, 2ートリフルオロエタン330g

ブ内にパーフルオロー2,2-ジメチルー1,3-ジオ

【0133】330mしの南スチールシェーカーチュー

式5のモノマー57. 6g (0. 21mol) と、化学 式6のモノマー69、8g(0、21mo1)を前記牙 気及び産素フラッシングを各々3回繰り返した後、化学 スを用いて-50~-80℃の温度まで冷却させた。排 ューブ内に入れた。 チューブを完全に密閉させ、ドライアイスープセトンパ キシジガルボネート0.2gを入れて溶解させた。 前記 【0134】次に、前記チューブを水平方向に振りつた と、4,4'~ヒス(1~ブチブシクロヘキシブ)ペロ

い固体高分子を得た。得られた固体高分子を130℃に 保たれる真空オープン内で完全に乾燥させて所望の生成 常恒虫で冷却させ、燕留により熔媒を完全に除去して白 各外等打(艮母:49%)。 50~70℃の温度で1時間加熱した。その後、さらに 【0135】このとき、得られた生成物の重異平均分子

ğ 輯 (Mw) は9, 700であり、多分教展 (Mw/M

n) は2. 5であった。 [0136] (実施例9)

m THMDS (hexamethy 1 disilaz ラヒドロフラン)10.0gに入れて完全に溶解させ た。その後、0.2 mのメンプランフィルターを用い mg)及びトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタ ー1.0gと、PAGであるトリフェニルスルホニウム 0. 5、σ=0.7)を用いて腐光した後、120℃の スト組成物を約0.2 μmの厚さにコーティングした。 eno) 処理されたSiウェーハ上に前記得られたレジ たの過ぎ中、フジスト組成物を存た。約4、000 r b 基準に30mol%)をパーフルオロ(2-プチルテト ンメグポネート (ノナレフート) (10mg)と、有限 ーキングし、Fzエキシマレーザステッパー(NAロ グされたウェーハを130℃の過度で90秒間ソフトベ 【0137】その後、前記レジスト組成物がコーティン 掻売ためる下リインデシテアペン(PAGの結モラ数を トリフルオロメタンスルホネート(トリフレート)(5 (レジスト組成物の製造) 実施例4で合成したコポリャ

ö

塩皮で90秒間PEB (post exposure

-15-

tramethyl ammonium hydrox ide) 溶液を用いて約60秒間現像し、レジストパタ -ンを形成した。その結果、購光ドーズ量を約8~20 [0138] その後、2.38質型%のTMAH (te mJ/cm²としたとき、0.12~0.20μmのラ インアンドスペースパターンが得られることを確認し

[0139] (斑菌例10)

(レジスト組成物の製造) 実施例4で合成したコポリマ トリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルホニウム 0. 2 μ m のメンブランフィルターを用いてろ過し、レ ジスト組成物を得た。約4,000rpmでHMDS処 埋されたSiウェーハ上に前配得られたレジスト組成物 【0140】その後、前記レジスト組成物がコーティン **グされたウェーハを130℃の追収で90秒間ソフトベ** 0.5、0=0.7)を用いて購光した後、120℃の -1. 0gと、PAGであるトリフェニルスルホニウム /ナフレート (10mg) と、有機塩基であるNーアリ ルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に30mo 1%) をパーフルオロ (2ープチルテトラヒドロフラ ーキングし、F1エキシャレーザステッパー (NA= ン)10.0gに入れて完全に溶解させた。その後 を約0.2μmの厚さにコーティングした。 **遺度で90秒間PEBを施した。**

[0141] その後、2.38質量%のTMAH溶液を としたとき、0.12~0.20μmのラインアンドス た。その結果、臨光ドーズ盤を約8~20m1/cm゚ 用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成し ペースパターンが得られることを確認した。

し、レジスト超成物を毎た。約4,000rpmでHM シクロペンチルピロリジノン(PAGの総モル数を基準 DS処理されたSiウェーハ上に前配得られたレジスト (レジスト組成物の製造) 実施倒4で合成したコポリマ — (1. 0g) と、PAGであるトリフェニルスルホニ ウムトリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルホニ に30mo1%)をパーフルオロ(2-ブチルテトラヒ ドロフラン) 10.0gに入れて完全に溶解させた。そ の後、0.2 μ mのメンブランフィルターを用いてる過 ウムノナフレート(10mg)と、有機塩基であるN-[0142] (実施例11)

【0143】その後、前配レジスト組成物がコーティン グされたウェーハを130Cの温度で90秒間ソフトペ 0. 5、 o=0. 7)を用いて露光した後、120℃の しキングし、F1 エキシャレーザステッパー (NA= 姐成物を約0.2 μmの厚さにコーティングした。

[0144] その後、2、38貿量%のTMAH溶液を 用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成し **担度で90秒間PEBを施した。**

マー (1.08)と、PAGであるトリフェニルスルホ

(レジスト組成物の製造) 実施例1で合成したターポリ ニウムトリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルホ

としたとき、0.12~0.20µmのラインアンドス ペースパターンが得られることを確認した。 [0145] (奥施例12)

ニウムトリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルホ ニウムノナフレート (10mg) と、有機塩基であるN -アリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に3 し、レジスト組成物を得た。約4,000 r p mでHM (レジスト組成物の製造) 実施例5で合成したターポリ マー (1. 0g) と、PAGであるトリフェニルスルホ 0mo1%)をパーフルオロ(2~ブチルテトラヒドロ フラン) 10.08に入れて完全に溶解させた。その 後、0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過

DS処理されたSiウェーハ上に前配得られたレジスト グされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベ 0. 5、σ=0. 7)を用いて露光した後、120℃の 【0146】その後、前記レジスト超成物がコーティン ーキングし、Fiエキシマレーザステッパー (NA= 組成物を約0.2μmの厚きにコーティングした。 **退度で90秒間PEBを施した。**

[0147] その後、2、38質量%のTMAH溶液を としたとき、0.12~0.20 m m の ラインアンドス た。その結果、臨光ドーズ重を約8~20m1/cm゚ 用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成し ペースパターンが得られることを確認した。

(レジスト組成物の製造) 実施例6で合成したターポリ マー (1. 0g) と、PAGであるトリフェニルスルホ ニウムノナフレート (10mg) と、有機塩基であるN 0mo1%) をパーフルオロ (2ープチルテトラヒドロ ニウムトリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルボ −アリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に3 フラン) 10.08に入れて完全に溶解させた。その 後、0.2μmのメンプランフィルターを用いてろ過 [0148] (英塩例13)

し、レジスト組成物を得た。約4,000гpmでHM DS処理されたSiウェーハ上に前配得られたレジスト グされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベ 0. 5、 a=0. 7)を用いて露光した後、120℃の 【0149】その後、前記レジスト組成物がコーティン ーキングし、Fiエキシマレーザステッパー (NA= 国成物を約0.2μmの厚さにコーティングした。

[0150] その後、2、38質量%のTMAH溶液を としたとき、0.12~0.20 umのラインアンドス た。その結果、臨光ドーズ量を約8~20m1/cm゚ 用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成し ペースパターンが得られることを強靱した。

固度で90秒間PEBを施した。

Ş

ニウムノナフレート(10mg)と、有機塩基であるN −アリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に3 0mo1%) をパーフルオロ (2ープチルテトラヒドロ し、レジスト組成物を得た。約4,000 r p m で H M DS処理されたSiウェーハ上に前配得られたレジスト フラン) 10.0gに入れて完全に溶解させた。その 後、0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過 組成物を約0.2μmの厚さにコーティングした。

グされたウェーハを130℃の追収で90秒間ソフトペ 0. 5、0=0. 7)を用いて臨光した後、120℃の 【0152】その後、前記レジスト超成物がコーティン ーキングし、Frエキシマレーザステッパー (NA= 温度で90秒間PEBを施した。

[0153] その後、2.38貿盘%のTMAH溶液を としたとき、0.12~0.20μmのラインアンドス た。その結果、鴟光ドーズ最を約8~20mJ/cm゚ 用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成し ペースパターンが得られることを確認した。 [0154] (英雄例15)

(レジスト組成物の製造) 実施网8で合成したターポリ マー (1. 0g) と、PAGであるトリフェニルスルホ ニウムトリフレート (5mg) 及びトリフェニルスルボ ニウムノナフレート (10mg) と、有機塩基であるN ーアリルカプロラクタム(PAGの総モル数を基準に3 0mo1%) をパーフルオロ (2ープチルテトラヒドロ し、レジスト超段物を得た。約4,000rpmでHM DS処理されたSiウェーハ上に前配得られたレジスト フラン) 10.0gに入れて完全に溶解させた。その 後、0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過 国成物を約0.2μmの厚さにコーティングした。 【0155】その後、前記レジスト組成物がコーテ

怜陽2002-338634 0.5、0=0.7)を用いて露光した後、120℃の ーキングし、Fiエキシャレーザステッパー (NAE **過度で90秒間PEBを施した。** 8

[0156] その後、2、38貿量%のTMAH溶液を としたとき、0. 12~0. 20µmのラインアンドス た。その結果、臨光ドーズ量を約8~20m J / c m² 用いて約60秒間現像し、レジストパターンを形成し ペースパターンが得られることを確認した。

【発明の効果】本発明によるポリマーは157 n m 光版 [0157]

9

る。また、バックボーンに環状構造を含んでいるのでド ポリマーの匈奴に結合可能なヘキサフルオロイソプロペ における透過度が値めて優秀なフルオロをそのパックポ 2, 2ージメチルー1, 3ージオキソルから誘導される 操返し単位に含まれているエーテルにより下部膜質に対 して優れた後輩力を虚供できる。さらに、本発明による ノール基を用いて下部設質に対する接着力を関節するこ ライエッチングに対する耐性に優れ、パーフルオロー

[0158] また、本発明によるレジスト組成物は、前 ッチングに対する耐性を提供できる構造を有する感光性 配したように、高い遠過度、仮れた接着性及びドライエ ポリマーを含んでいるので、157nm光版を用い各項 ソグラフィ工程において、高解像度の優れたリソグラフ イ特性を提供できる。

とができる。

2

【0159】以上、本発明を留ましい実施例を挙げて 即に説明したが、本発明は前配英施例に限定されること なく、本発明の技術的な範囲内であれば、当分野におけ る通常の知識を有した者にとって各種の変形が可能であ

AL.
55
2
:2
ï
ż
ż
./
7

ゲされたウェーハを130℃の温度で90秒間ソフトベ

デ-72-ド (参考)			501	601	502R
<u>.</u>	C 0 8 F 216/14	232/08	G 0 3 F 7/004	1/039	H 0 1 L 21/30
臨別記号			501	601	
(51) Int. Cl.?	C 0 8 F 216/14	232/08	G 0 3 F 7/004	1/039	H01L 21/027

-18

8

た。その結果、鷗光ドーズ量を約8~20mJ/cmキ

F ターム(参考) 21025 AA09 AA14 AB16 AC04 AC08
AD03 BE00 BE07 BG00 CC20
FA03 FA12 FA17
4J100 AA020 AC030 AC210 AD070
AA021 AC030 AC210 AD070
AR11R AR32P BA020 BA02R
BA030 BA03R BA040 BA04R
BA030 BA05R BA050 BA05R
BA190 BA19R BA200 BA07R
BA190 BA19R BA200 BA20R
BA400 BA40R BA570 BA57R
B8010 B801R B807P B8070
B807R B8120 B812R B818P
B8180 B818R CA04 CA05
JA38